



Sorption af organiske stoffer

Kjeldsen, Peter

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Kjeldsen, P. (1996). Sorption af organiske stoffer. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 1, pp. 205-234). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

3-13272

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 1

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

7 Sorption af organiske stoffer

Peter Kjeldsen

7.1 Indledning

Sorption af organiske stoffer er en proces, der reducerer stoffernes transporthastighed i undergrunden, i forhold til det transportmedie (porevand eller -luft), som stoffet er til stede i. Dette er allerede beskrevet i afsnit 2.4.7 og box 2.3. Sorption kan derfor have betydning for både damp- og vandtransport af stoffer i den umættede zone (som allerede beskrevet i kapitel 4), samt transport i grundvandszonen. I dette kapitel omhandles sorptionen både knyttet til damp- og vandtransport.

Ordet "Sorption" er en samlet betegnelse for flere fysisk-kemisk set forskellige processer, nemlig absorption (binding i en anden fase) og adsorption (binding til overflader). Hvis de organiske stoffer kan ioniseres dvs. blive negativ eller positivt ladet (som organiske syrer og baser) kan denne overfladebinding helt eller delvist bestå af en ionbytning (se afsnit 2.4.6). Bindingen af det organiske stoffer kan være mere eller mindre *reversibel*, dvs. at sorptionsprocessen kan gå "baglæns", hvorved stoffet overføres fra jordpartiklerne til porevandet (eller poreluften). Dette kaldes *desorption*. Den hastighed hvormed sorptionsprocessen forløber kan også være forskellig. Ved ionbytningsprocesser opnås normalt hurtigt *ligevægt*. Derimod kan absorptionsprocessen være mere langsommelig.

I beskrivelsen af sorptionen vil det medie som sorberer stoffet, og som kan udgøres af topjorde og akvifermaterialer, i nogle sammenhænge blive betegnet som "sorbenten", og i andre som "jorden". Stoffet som sorberes kaldes ofte i mere generelle sammenhænge "sorbitet".

I kapitlet beskrives først simple modelbeskrivelser for sorption under dels umættede og mættede forhold. Der skelnes mellem neutrale organiske stoffer og ioniserbare stoffer (syrer og baser). De simple modelbeskrivelser udvikles under forskellige forudsætninger som i det følgende afsnit vurderes. I afsnittet gives, hvis muligt, formler som kan benyttes til en vurdering af om de basale forudsætninger er opfyldt i et givent tilfælde. Dernæst gives metoder til bestemmelse af fordelingskoefficienter, hvor der især lægges vægt på estimationsmetoder, hvormed fordelingskoefficienten kan beregnes. Sluttelig gives en sammenfatning.

7.2 Modelbeskrivelser af sorption

7.2.1 Overordnet modelbeskrivelse

Sorption af organiske stoffer har været beskrevet ved forskellige isothermsammenhænge. Freundlichisothermen har ofte været benyttet ved høje væskekoncentrationer og for visse pesticider. (For en beskrivelse af Freundlichisothermen se afsnit 8.2.2). Oftest benyttes følgende forudsætninger:

- 1 *Lineær isotherm* (da den i langt de fleste tilfælde beskriver sorptionen tilstrækkeligt præcist).
- 2 *Fuld reversibilitet* (dvs. at sorptionen og desorptionen forløber ens).
- 3 *Momentan* indstilling af sorptionsligevægt.
- 4 Negligibel indflydelse fra *andre opløste stoffers* tilstedeværelse.
- 5 *Homogen jord* med hensyn til rumvægt (ρ_w), porøsitet (ϵ) og vandindhold (ϵ_w).

Med disse forudsætninger fås en simpel beskrivelse af sorptionen i form af retardationskoefficienten, R (som allerede beskrevet i kapitel 2, nærmere bestemt box 2.3).

For *mættede forhold* fås en retardationsfaktor som primært afhænger af fordelingskoefficienten, K_d (samt rumvægt og porøsitet, som jf. box 2.3 tilsammen giver et, i forhold til K_d , relativt konstant bidrag til retardationsfaktoren). For organiske stoffer udgør sorptionen til det faste organiske stof i jorden det som regel langt overvejende bidrag (se afsnit 7.2.2), men flere har vist at også sorption til den uorganiske del i form af mineraloverflader kan bidrage specielt ved lave indhold af fast organisk stof i jorden¹.

For *umættede forhold* hvor transporten af det organiske stof i poreluften betragtes, viser ligning 2.31 at tilbageholdelsen (som beskrevet ved retardationskoefficienten, R_a) primært afhænger af porevandsindholdet, ϵ_w , idet vandet "suger" det organiske stof til sig, samt, som under mættede forhold, af fordelingskoefficienten, K_d . De seneste års forskning har vist at sorptionen kan indbefatte følgende processer^{2,3}:

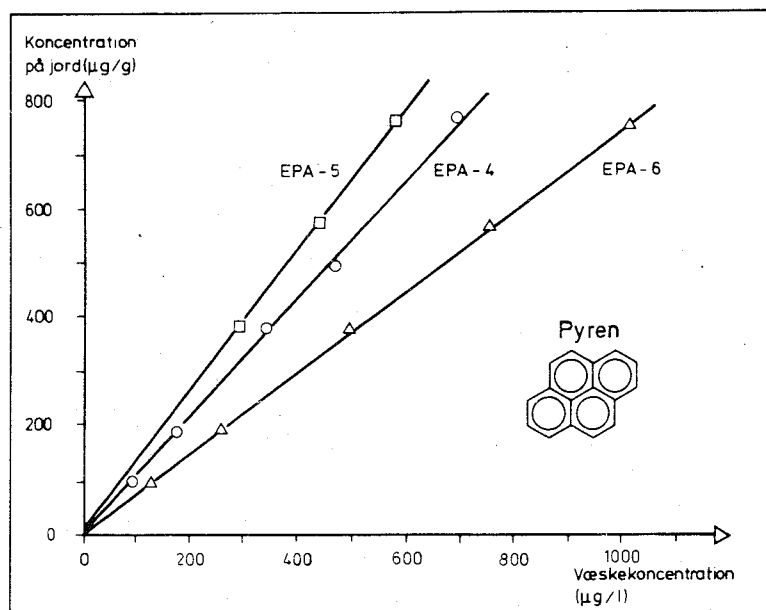
- adsorption til det faste organiske stof i jorden
- adsorption til mineraloverflader (herunder sorption ind i mikroporer)
- adsorption til skillefladen mellem poreluft og porevand

I det følgende skal de forskellige sorptionsprocesser beskrives.

7.2.2 Sorption til organisk stof

Sorption af organiske stoffer antages ofte alene at ske til den faste organiske fraktion i jorden. Det skal vises i dette og følgende afsnit at denne antagelse ofte vil være en acceptabel tilnærmelse. Hvis sorption af de organiske stoffer til det faste organiske betragtes som en fase-ligevægt hvor stoffet ved ligevægt fordeler sig mellem vandfasen og den organiske stoffase fås ved relativt lave vandkoncentrationer en lineær sammenhæng mellem sorberet koncentration og væskekoncentration⁴.

Målinger af overfladearealer af fast organisk stof har vist at disse er meget mindre end tidligere antaget ($< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), og at sorptionen til det organiske stof ikke kan forklares ved adsorptionsprocesser (til overfladen), men reelt er en fordelingsproces⁵. Figur 7.1 viser eksempler på lineære sorptions-sammenhænge opnået ved forsøg⁶.



Figur 7.1

Lineære isothermer for tre jorde og for pyren bestemt ved batchforsøg⁶.

For langt de fleste miljørelevante vandkoncentrationer vil en lineær beskrivelse af sorptionen til det faste organiske stof være tilstrækkelig.

Figur 7.2 viser en undersøgelse af chlorbenzeners adsorption til forskellige sorbenter, omfattende både ferskvandssedimenter, almindelige jorde og akvifermaterialer⁷.

Figuren viser, at der for hver chlorbenzen er der en lineær relation (hældningen er lig én i det dobbelte logaritmiske diagram) mellem stoffets fordelingskoefficient, K_d , og indhold af organisk stof, f_{oc} :

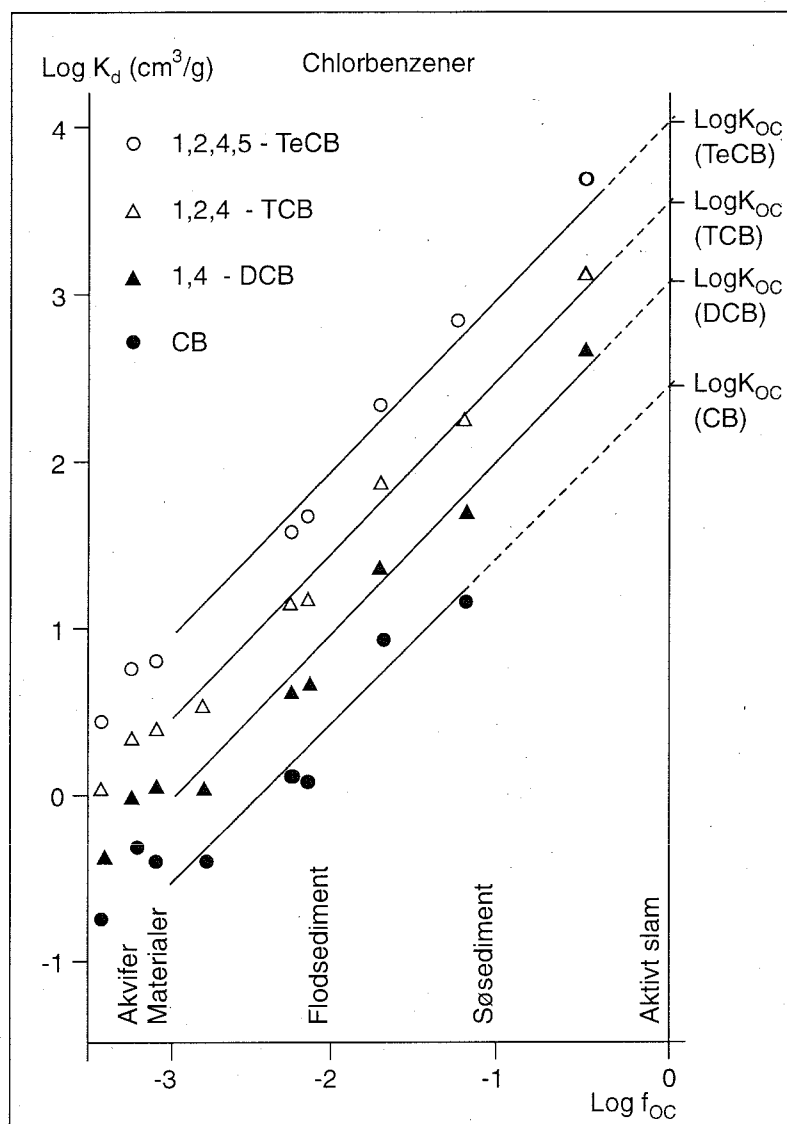
$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

7.1

hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten i forhold til jordens organiske kulstof. Figuren viser også at den lineære sammenhæng bliver mindre "pæn", når f_{oc} er under 0,001, hvilket er tilfældet for mange akvifermaterialer (se også afsnit 7.4.2).

På figur 7.2 kan desuden ses at $\log K_{oc}$ (og dermed K_{oc}) afhænger af hvilket stof, der betragtes, idet K_{oc} stiger med stigende antal chloratomer påhæftet benzenringen. Dette forhold behandles indgående i afsnit 7.4, hvor det beskrives hvorledes de to afgørende parametre, f_{oc} og K_{oc} bestemmes.

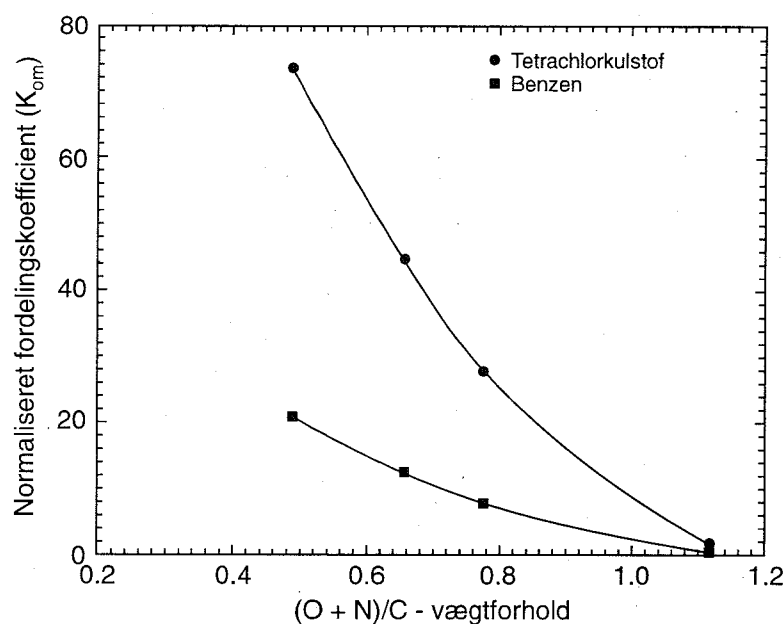
I litteraturen er bestemt et meget stort antal K_{oc} -værdier for kombinationer af sorbenter og sorbater. Generelt ses variationer i fundne K_{oc} -værdier for et givent stof på op til en faktor 10, når der inddrages målinger fra flere typer sorbenter (ferskvandssedimenter, jorde og akvifermaterialer). Flere finder at K_{oc} -værdier gældende for ferskvandssedimenter generelt er større end værdier bestemt for jorde^{8,9}, og at K_{oc} -værdier for topjorde er større end for akvifermaterialer¹⁰. Årsagen til disse observationer skal formentlig findes i



Figur 7.2

Fordelingskoefficienter for chlorbenzener som funktion af organisk kulstofindhold, f_{OC} , i sorbenten⁷.

det faste organiske stofs sammensætning. De forskellige sorbenter er af , geologisk set, meget forskellig alder, hvilket kan forventes at spille ind på sammensætningen og opbygningen af det faste organiske stof. Flere har lavet mere udvidede analyser af det organiske stof, og man har for PAH'en pyren fundet at en større andel af aromater i det faste organiske stof gav en større sorption¹¹. Sorptionen af trichlorethylen og toluen på syv forskellige ekstrakter af organisk stof (hidrørende fra jorde) samt kommercielt tilgængelige humusstoffer blev undersøgt. Regressionsanalyser viste, at man opnåede den bedste korrelation, hvis man udover det organiske stofs kulstofindhold også benyttede iltindholdet. C/O-forholdet i sorbenten var således et bedre mål for sorptionskapaciteten end C alene¹². Sorptionen af benzen og tetrachlorkulstof til forskellige organiske jorde ahang meget tydeligt af (O+N)/C-vægtforholdet i det faste organiske stof i jorden, som vist i figur 7.3⁸.



Figur 7.3

Fordelingskoefficienten til organisk stof, K_{om} , som funktion af $(O+N)/C$ -forholdet i sorbenten⁸.

I sandede akvifermaterialer med lave indhold af f_{oc} ($< 0,05\%$) blev der fundet specielt store variationer (ca. en faktor 10) i observerede K_{oc} -værdier, hvilket ikke var tilfældet for $f_{oc} > 0,05\%$ - se figur 7.4¹³.

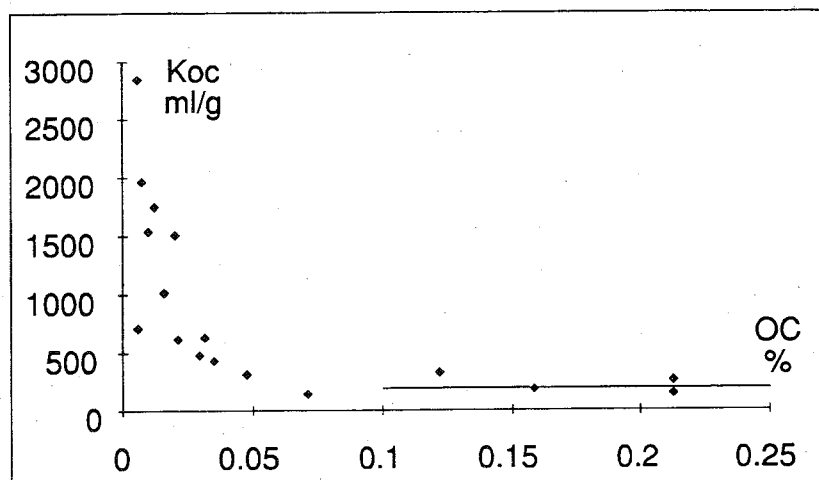
Tilsvarende variationer (også en faktor 10) er observeret, endda indenfor et vertikalt profil på 2-4 meter i en akvifer med gennemsnitligt f_{oc} -indhold på $0,014\%$ ¹⁴. Det tydede ikke på i nogen af undersøgelserne at forskellige i akvifermaterialernes specifikke overflade (se afsnit 7.2.3) kunne forklare de observerede variationer, så her skal forklaringen måske også søges i forskelle i sammensætningen af det faste organiske stof.

Som nævnt afhænger sorptionen i den umættede zone ligeledes i høj grad af f_{oc} -indholdet i jorden. Man fandt i tørvejorde at sorptionen kun var ca. 40% større under vandmættede forhold i forhold til ved tør tilstand¹⁵. Vandindholdet synes således ikke at betyde så meget for sorptionen til det faste organiske stof, sammenlignet med de ovennævnte usikkerheder.

7.2.3 Sorption til mineraloverflader

Jord og akvifermaterialer indeholder primært uorganiske partikler som i størrelse kan spænde fra fine partikler i lerfraktionen til grovsand og grus (se også afsnit 2.3.3). Især de fine partikler er vigtige i sorptionssammenhænge. De fine partikler har meget store specifikke overfladearealer, og kan samtidig være elektrisk ladede. Lermineraller er således overvejende negativt ladede, og kan derfor have stor betydning for organiske baser, som i et vist pH-område er positivt ladede, og derfor tiltrækkes de negativt ladede lerpartikler, hvor de ionbytter med naturlige kationer (se afsnit 7.2.6). Lermineraller har dog også vist sig som effektive sorbenter for forskellige nitroholdige stoffer

(nitrobenzener og -phenoler), idet der kan ske en form for kompleksdannelse til lerminerallerne. Dette er især tilfældet, hvis de kationer der er sorberet til overfladen udgøres af kalium eller ammoniumioner (dette er tilfældet i lossepladsperskolat påvirkede jorde)¹⁶.



Figur 7.4

Sammenhængen mellem det organiske kulstofindhold i akvifermaterialer og den normerede fordelingskoefficient, K_{oc} , for 1,1,1-trichlorethan¹³.

Jorde og akvifermaterialer kan også indeholde jernoxider og -hydroxider som, afhængig af pH-værdien i jorden, enten kan være negative eller positive. Den pH-værdi, hvor der er ladningsneutralitet kaldes det isoelektriske punkt (se også kapitel 8). I pH-området under det isoelektriske punkt, hvor oxiderne er positive, kan der foregå en vis anionsorption, som muligvis kan have betydning for sorptionen af organiske syrer (se afsnit 7.2.5). De negativt ladede sites kan også tiltrække opløste humussyrer, hvorved jordens f_{oc} -indhold forøges med deraf forøget sorptionskapacitet^{17,18}. En kraftig stigning i pH i en jord kan således lede til frigivelse af organisk kulstof, hvilket blev observeret i søjleforsøg med forskellige jorde¹⁹. I forsøg med sorption af xylener og ethylbenzen på en jord fandtes faldende sorption med stigende pH (ca. 30% ved en stigning på tre pH-enheder)²⁰, hvilket kunne være et eksempel på ovennævnte fænomen.

Under *mættede* forhold kan sorptionen beskrives som en "two-site" model hvor stoffet kan bindes dels til det faste organiske stof, dels til mineraloverfladerne ved følgende ligning²¹:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} + f_{io} \cdot K_{io} \quad 7.2$$

hvor f_{io} er fraktionen af uorganiske bestanddele ($f_{io} = 1$) og K_{io} er fordelingskoefficienten til de uorganiske bestanddele. Udfra ligning 7.2 og forsøg med sorption til silica-overflader udviklede McCarty et al.²¹ et udtryk for det kritiske faste organiske stofindhold, f_{oc}^* , hvor sorptionen til det organiske stof og sorptionen til mineraloverfladerne er af samme størrelse: Sammenhængen er udviklet under forudsætning af at K_{oc} estimeres udfra Karickhofs korrelationssammenhæng til K_{ow} ²², som ikke beskriver sorptionen optimalt (se afsnit 7.4.2). Ved i stedet at benytte Abduls korrelationssammenhæng (se afsnit 7.4.2) fås følgende udtryk:

$$f_{oc}^* = \left(\frac{S}{29} \right) \cdot \left(\frac{1}{K_{ow}^{0.88}} \right) \quad 7.3$$

hvor S er jordens specifikke overfladeareal (i $m^2 g^{-1}$) og K_{ow} er det pågældende stofs oktanol-vand-fordelingskoefficient, en fysisk-kemisk konstant som findes tabellagt for de fleste organiske stoffer (se også afsnit 7.4.2). I tabel 7.1 er typiske f_{oc}^* -værdier beregnet vha. ligning 7.3 for tre stoffer.

Tabel 7.1 Vurdering af det kritiske indhold af fast organisk stof, f_{oc}^* , (opgivet i %) for tre stoffer og to sorbenter.

Stof	$\log K_{ow}$	Lille overfladeareal	Stort overfladeareal
		$2 m^2 g^{-1}$	$10 m^2 g^{-1}$
Benzen	2,13	$9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$
TeCE	3,40	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Pyren	5,32	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$

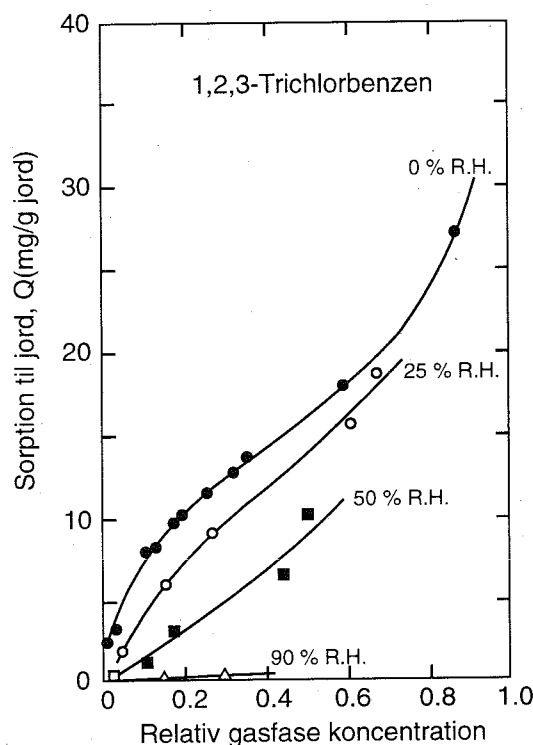
Der er benyttet en høj S-værdi på $10 m^2 g^{-1}$ repræsenterende et lermineral og en lav S-værdi på $2 m^2 g^{-1}$, som er en typisk værdi for sandede danske akvifermaterialer¹³. Tabellen viser at sorptionen til mineraloverflader under *mættede* forhold oftest ikke vil have betydning, og at det kun kan få betydning for de mindst hydrofobe stoffer (lav $\log K_{ow}$ -værdi) som benzen. Dette stemmer meget godt overens med andre observationer. For sorption af benzen, 1,1,1,-TCA og naphthalen på 20 danske akvifermaterialer fandtes således ingen korrelationssammenhæng med akvifermaterialernes specifikke overfladeareal¹³. For sorption af PAH'er til en række sedimenter og jorde sås heller ingen betydning af den uorganiske fraktion²³. Derimod viser en undersøgelse af sorption af 1,2,4-trichlorobenzen, o-chlorotoluen og dimethylphthalat til lerjordprøver med relativt lave f_{oc} -værdier ($< 0,2\%$) at sorption til mineraloverflader kan have betydning hvis forholdet mellem de procentuelle lerindhold og organisk stofindhold er større end $60^{(10)}$.

Under *umættede* forhold har de senere års forskning vist at mineraloverfladerne kan spille en langt større rolle i sorptionen end det er tilfældet under mættede forhold. Hvis jordpartiklerne er dækket af mindre end 5-10 lag vandmolekyler vil de flygtige organiske stoffer indeholdt i poreluften begynde at konkurrere med vandmolekylerne om at adsorbere direkte til mineraloverfladerne^{24,25}. Fordelingskoefficienten for en tør jord er væsentlig højere end for den tilsvarende jord dækket af en vandfilm på mere end 10 molekylers tykkelse. På figur 7.5 ses sorptionsisothermer for 1,2,4-trichlorobenzen ved forskellige relative fugtigheder²⁶.

Ved 90% relativ fugtighed betegnes jorden som våd. Det er fundet at K_d kan falde en faktor 100-10.000 fra et vandindhold på under 5% til vandindhold over 20%, og at der var en god korrelation mellem K_d og overfladearealet, S for de tørre jorde. Sammenhængen mellem det kritiske vandindhold, ϵ_w^* , hvor der sidder 10 lag vandmolekyler på overfladerne og det specifikke overfladeareal kan beregnes af følgende udtryk:

$$\epsilon_w^* = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{vand}) \text{ cm}^{-3} \text{ m}^{-2} \text{ g}(\text{jord}) \cdot S \quad 7.4$$

Hvor det specifikke overfladeareal, S , indsættes i $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. For en jord med et relativt stort overfladeareal på $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ fås at det kritiske vandindhold er 2%. Dette er et ret lille vandindhold, som i en sådan jord kun opnås ved kraftig udtørring. Det vurderes derfor at sorptionen til mineraloverflader under umættede forhold sjældent betyder mere end det gør under mættede forhold (som undtagelser kan nævnes tørre solrige somre og udenlandske ørkenjorde).



Figur 7.5

Sorptionen af 1,2,4-trichlorbenzen ved varierende relativ fugtighed (RH) på en jord med en f_{oc} på 4,2%²⁶.

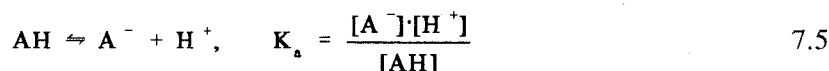
7.2.4 Sorption til vand-luft-skillefladen

I en række nyligt publicerede artikler er det vist at adsorptionen af stof til overfladen af vandfilmen (luft-vand-skillefladen) kan udgøre væsentlige mængder^{2,27,28}. Der er fundet at denne form for adsorption ved lave vandindhold (0,25 %) kan give et bidrag på 50 % af den samlede sorption^{27,28}. Man fandt også at overfladearealet af luft-vand-skillefladen var mindre end jordens specifikke overflade, idet de små porer, der besidder den store overflade, først fyldes med vand pga. store kapillarkræfter. Sorption til vand-luft-skillefladen er formentlig ikke så betydningsfuld under normale forhold men kan evt. under jordventilering og under udtørring af de øverste centimeter af jorden have betydning.

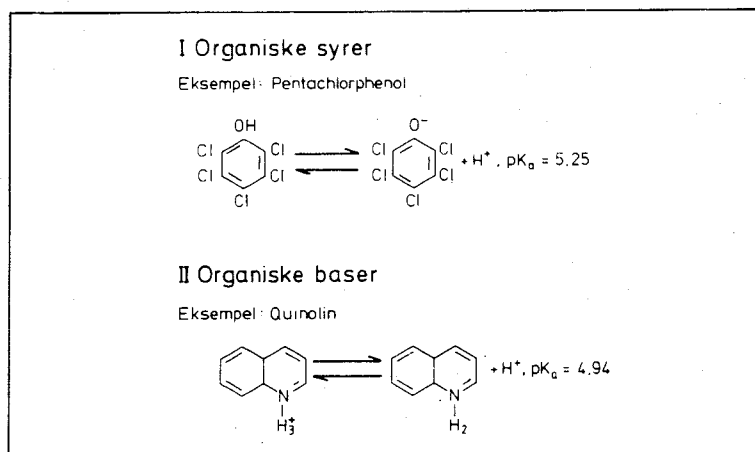
7.2.5 Sorption af organiske syrer

Den simple fordelings-model, som er brugt til beskrivelse af sorption af neutrale hydrofobe stoffer (se afsnit 7.2.2) er kun i begrænset omfang anvendelig for stoffer, der helt eller delvis er ioniserede ved naturlige pH-værdier. De ioniserbare stoffer kan inddeles i to grupper: organiske syrer og organiske

baser. Blandt de vigtigste grupper af organiske syrer kan nævnes forskellige substituerede phenoler (nitro-, chlor- og methyl-) og phenoxysyrerne (pesticider). En organisk syre indgår i følgende ligevægt:



hvor A betegner den pågældende syre. På figur 7.6 ses stoffet pentachlorphenol (PCP) som eksempel på en reagerende organisk syre.



Figur 7.6

Eksempler på ionisering af organiske stoffer. For begge stoffer er syrekonstanten $\text{p}K_a$ angivet.

$\text{p}K_a$ ($= -\log K_a$) angiver således den pH-værdi, hvor halvdelen af stoffet er ioniseret og den anden halvdel er på neutral form. For en organisk syre (såsom pentachlorphenol) vil størstedelen af stoffet være negativt ladet ved højt pH og neutral ved lav pH. Udfra ligning 7.5 kan den neutrale syrefraktion, ϕ_n , beregnes:

$$\phi_n = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \quad 7.6$$

For mange organiske syrer vil der ved miljørelevante pH-værdier være både neutral og ioniseret stof tilstede. Flere undersøgelser har vist at de to fraktioner sorbere forskelligt^{29, 30, 31}. Sorptionen af den neutrale fraktion er styret af det faste organiske stofindhold som andre hydrofobe stoffer (se afsnit 7.2.2). Sorptionen af den anioniske fraktion kan ske ved dannelse af neutrale ionpar (ved kompleksdannelse mellem anionen og tilstedeværende kationer, f.eks. Na^+ eller Ca^{2+}) som herefter sorberer i den faste organiske fase^{30, 32}. Anionsorption kan dog være forklaringen hvis jorden indeholder positivt ladede oxider eller lign (se også afsnit 7.2.3). Hvis det faste organiske stofindhold forudsættes alene at være styrende kan fordelingskoefficienten, K_{oc} beregnes udfra følgende sammenhæng:

$$K_{oc} = K_{oc,n} \phi_n + K_{oc,i} (1 - \phi_n) \quad 7.7$$

hvor $K_{oc,n}$ og $K_{oc,i}$ er fordelingskoefficienter for henholdsvis det neutrale og det ioniserede stof. Normalt er $K_{oc,i} < K_{oc,n}$ pga. forskelle i hydrofobicitet. Hvis pH i vandet således ikke er mere end 1-1,5 pH-enhed over den på-

gældende syres pK_a -værdi ($pH - pK_a < 1,5$) kan der ses bort fra sorptionen af anionen. Herved opnås følgende simple sammenhæng:

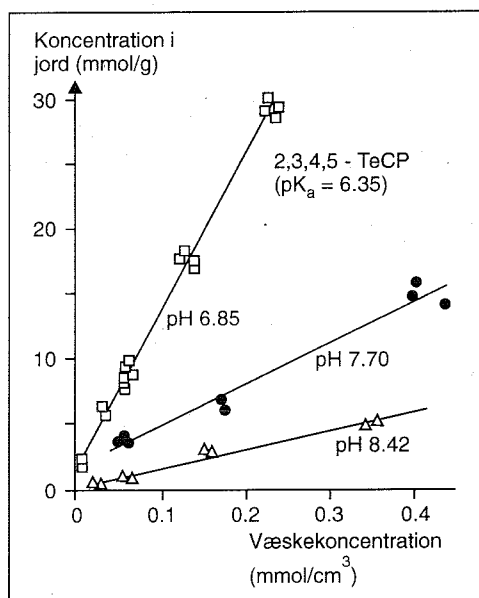
$$K_{oc} = K_{oc,n} \phi_n \quad 7.8$$

$K_{oc,n}$ kan estimeres som gældende for andre hydrofobe stoffer (se afsnit 7.4). Ligning 7.8 og 7.6 viser at fordelingskoefficienten er meget pH-afhængig. Dette kan også ses på figur 7.7 der viser isothermer for en tetrachlorphenol ved forskellige pH-værdier. Det ses at hældningen (K_d -værdien) på isothermerne reduceres betydeligt ved stigende pH²⁹.

Hvis forudsætningen for at bruge ligning 7.8 ikke er tilstede skal størrelsen $K_{oc,i}$ bestemmes. Dette kan være vanskeligt eftersom den vil afhænge af ionsammensætningen som betinger ionpaddannelsen³² og af pH³¹. På nuværende tidspunkt findes der ingen metode til beregning af $K_{oc,i}$. Ved at måle $K_{oc,i}$ og indbygge en pH-afhængighed i modellen er det lykkedes at beskrive sorptionen af pentachlorphenol i hele pH-området fra 2-10³¹. Fra måling af sorption af PCP finder man typisk $K_{oc,n}/K_{oc,i}$ -forhold på 30-60 med et gennemsnit på 40^{30,33}. En fordobling af ionstyrken i vandet gav typisk en forøgelse af $K_{oc,i}$ på 30-50 %^{32,34}. Om disse sammenhænge kan overføres til andre organiske syrer vides ikke. Flere detaljer vedrørende sorption af phenoler er beskrevet i kapitel 14.

7.2.6 Sorption af organiske baser

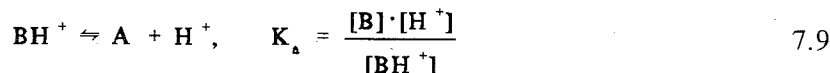
Nogle miljørelevante organiske kemikalier indeholder funktionelle grupper, som gør at de opfører sig som baser. Blandt de vigtigste kemikalier kan nævnes visse pesticider, aniliner og heterocykliske kvælstofholdige stoffer (quinolin, acridin, m.m.) kendt fra tjære o.l. - se kapitel 13.



Figur 7.7

Sammenhæng mellem væskekoncentration og koncentration i jord for 2,3,4,5-TeCP bestemt ved forskellige pH-værdier.²⁹

En organisk base indgår, som syrerne, i en ligevægt:



På figur 7.5 ses stoffet quinolin som eksempel på en organisk base. pK_a -værdien defineres ligesom for syrene. For en organisk base (som quinolin) vil stoffet være neutralt ved højt pH og positivt ladet ved lavt pH.

De undersøgelser af organiske baser, som er kendt i litteraturen, viser at sorptionen af organiske baser som regel er et yderst kompleks fænomen, der inddrager mange ofte samvirkende processer⁴. Mange organiske baser vil ved relevante pH-værdier være delvis protonerede og dermed positivt ladede. Positivt ladede ioner, kationer, kan indgå i ionbytningsprocesser, hvis betydning for den pågældende organiske base kan afhænge af jordens sammensætning (lerindhold, CEC-værdi, specifik overfladeareal o.l.) samt væskens sammensætning (pH-værdi, ionstyrke, kationssammensætning m.m.). Samtidig kan den del af stoffet, som er neutralt indgå i almindelig fordeling mellem væskefasen og den organiske fase, hvor stoffets hydrofobicitet, samt jordens indhold af organisk stof spiller en afgørende rolle. Eksempler på disse sammenhænge er beskrevet andetsteds⁴. Hvis den givne pH-værdi er mere end 2 pH-enheder over basens pK_a -værdi og jordens f_{oc} -indhold er større end 1%, vil den almindelige fordeling dominerer, og sorption kan betragtes som for neutrale stoffer (se afsnit 7.2.2). Sorptionen af quinolin og beslægtede N-forbindelser er beskrevet i kapitel 13.

7.3 Vurdering af forudsætningerne for sorptionsbeskrivelsen

Sorptionsbeskrivelserne som de er beskrevet i foregående afsnit er, som nævnt i afsnit 7.2.1, gældende under primært fem forudsætninger. Gyldigheden af disse fem vil blive diskuteret og vurderet i de kommende afsnit.

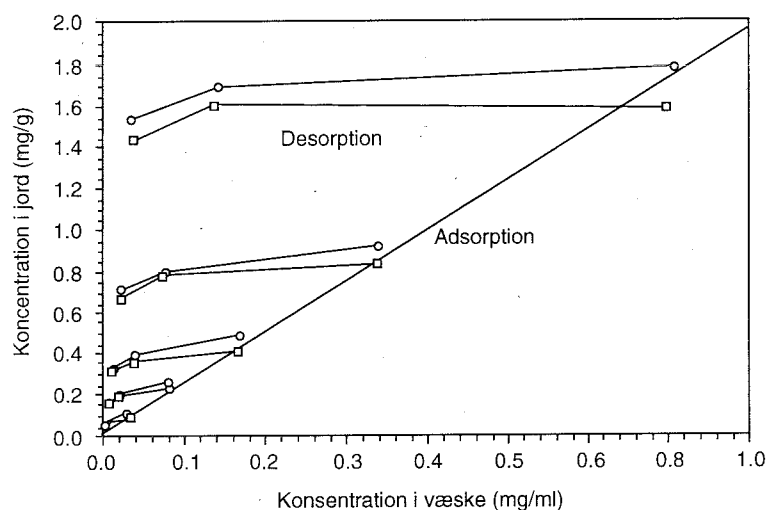
7.3.1 Lineær sorptionssammenhæng

Den lineære sorptionssammenhæng giver i modsætning til Freundlich og Langmuir sorptionssammenhængene (se afsnit 8.2.2) en simpel beskrivelse af sorptionen med kun én modelparameter, nemlig K_d . Det er vist for sedimenter at den lineære sammenhæng er gældende op til halvdelen af mætningskoncentrationen i vand af det undersøgte stof³⁵. Ofte er miljørelevante koncentrationsniveauer så langt fra mætningskoncentrationen, at sorptionen beskrives udemærket med den lineære sorptionssammenhæng. Selv i akvifermaterialer, hvor indholdet af fast organisk stof er langt under hvad der normalt findes i sedimenter, findes lineær sorption¹³ for væskekoncentrationer under 1 mg L⁻¹. For sorption af tetrachlorethylen til akvifermaterialer i væskekoncentrationsområdet 1-15 mg L⁻¹ ses også en god beskrivelse ved brug af lineær sorptionsbeskrivelse³⁶. Mange af de undersøgelser, hvor det har været nødvendigt at benytte Freundlich-sammenhængen, har det enten drejet sig om pesticider eller lignende indeholdende reaktive syre- eller basegrupper, eller forsøgene har været lavet over et meget bredt spænd i væskekoncentrationer. Generelt må det konkluderes at der ikke vindes noget ved at benytte andet end den lineære sammenhæng, taget de andre usikkerheder i betragtning.

7.3.2 Fuld reversibilitet

Den lineære sorptionssammenhæng benyttes til både at beskrive sorptionen af stof *fra* væsken *til* jorden, og desorption af stof tilbage igen. Desorptionen har specielt stor interesse ved afværgepumpninger eller jordventilering, hvor de forurenende stoffer søges fjernet fra jorden/akviferen. Oftest forudsættes det at begge processer kan beskrives med den samme K_d -værdi, dvs. at der er fuld reversibilitet. Denne forudsætning har via laboratorieforsøg været undersøgt i en lang række tilfælde. Der er tilfælde hvor der er fundet fuld reversibilitet, men også mange hvor en væsentlig del af stoffet ikke desorberede i samme grad⁴. De senere år er også desorption af almindelige neutrale stoffer med beskeden hydrofobocitet (som TCE, benzen, toluen) blevet undersøgt. Figur 7.8 viser adsorptions- og desorptionsisothermer for naphthalen på et sandet overfladesediment med f_{oc} på 0,27%³⁷.

Det ses at adsorptionsisothermen er lineær, og at desorptionsisothermerne adskiller sig radikalt fra adsorptionsisothermerne. Lignende observationer er gjort i andre forsøg^{38,39,40}. De observerede forskelle har på nuværende tidspunkt ikke kunnet forklares³⁷. Dette betyder f.eks. at den beregnede afværgepumpetid udfra en model, der benytter K_d -værdier for sorptionforløbet kan undervurdere den nødvendige pumpetid.



Figur 7.8

Sorption- og desorptionsisothermer for naphthalen på et sediment efter enten 1 døgns (□) eller 7 døgns (○) kontakttid i hvert step³⁷.

7.3.3 Momentan ligevægt - betydningen af sorptionskinetik

Den simple modelbetragtning forudsætter at sorptionen sker meget hurtigt, således at man kan regne med at der øjeblikkeligt er ligevægt mellem den sorberede koncentration på jorden og væskekoncentrationen. Det er klart at i praksis er dette ikke tilfældet - der må gå en vis tid før at ligevægten er opnået. Figur 7.9 viser resultatet af et batchsorptionforsøg med naphthalen, som viser at en vis del af sorptionen sker praktisk talt momentant, mens at en anden del som er kinetisk styret⁴¹.

Box 7.1 Sorptionskinetik beskrevet ved bicontinuum-modellen

Følgende ligninger opstilles:

$$\frac{\partial C_{s1}}{\partial t} = F \cdot K_d \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad \text{I}$$

$$\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = K_2 [(1-F) \cdot K_d \cdot C_w - C_{s2}] \quad \text{II}$$

$$C_s = C_{s1} + C_{s2} \quad \text{III}$$

hvor

C_{s1} er den sorberede koncentration til den momentane del af jordens sorptionssites

C_{s2} er den sorberede koncentration i den hastighedsafhængige del af jordens sites

F er funktionen af momentan sorption ($0 \leq F \leq 1$)

K_2 er hastighedskonstanten i den hastighedspåvirkede del af sorptionen

Ved indbygning af ovenstående beskrivelse i den én-dimensionelle stoftransportligning (se box 2.2a) fås følgende nøgletal:

Damköhler tallet, w :

$$w = \frac{[k_2 \cdot L \cdot R (1 - \beta)]}{V} \quad \text{IV}$$

hvor

$$\beta = \frac{(1 + F K_d \rho_b / \varepsilon)}{R} \quad \text{V}$$

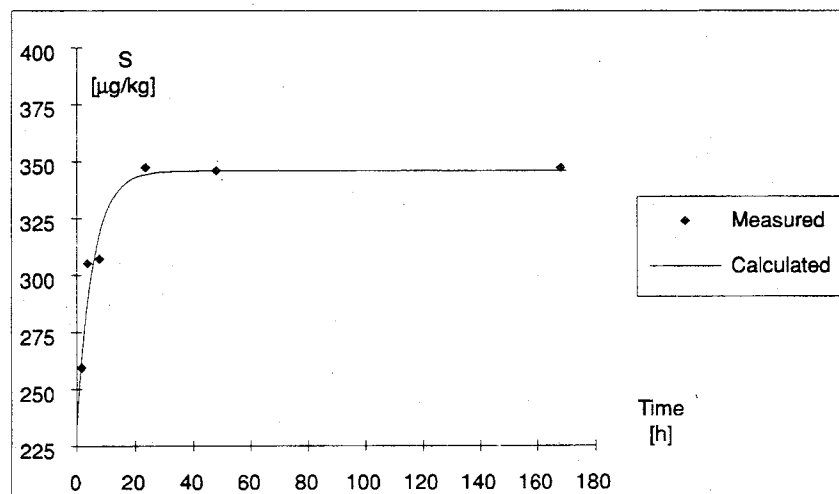
R er retardationsfaktoren:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \cdot K_d$$

V er porevandshastigheden for strømmingen.

L er afstand mellem kilde og observationspunkt.

En matematisk beskrivelse af denne "two-site" eller bicontinuum model kan ses i box 7.1^{42,43}. Denne sorptionsbeskrivelse kan indbygges i den én-dimensionelle strømningsmodel. Herved kan en dimensionsløs parameter, Damköhler tallet, w , udledes - se box 7.1. w beskriver effekten af kinetik i sorptionsprocessen under givne strømningsbetingelser. De vides fra andre undersøgelser at hvis Damköhler tallet, w , er større end 10 er effekten af sorptionskinetik negligerbar⁴².



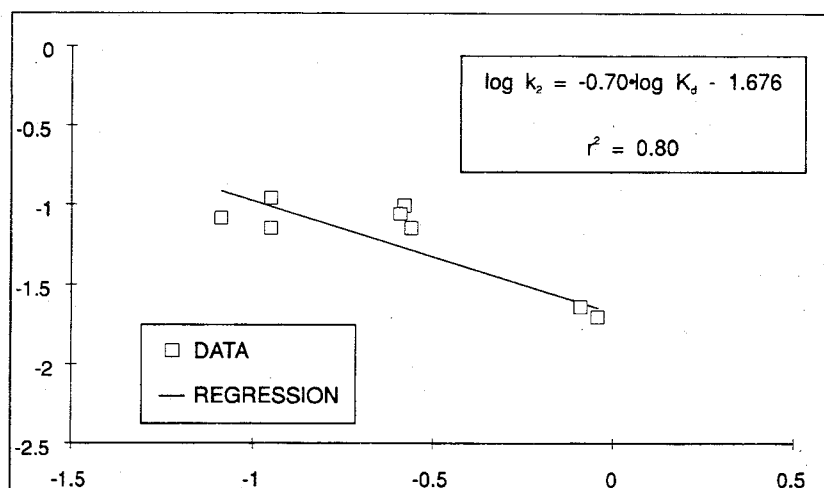
Figur 7.9

Sorberet koncentration som funktion af kontaktid for et akvifermateriale.⁴¹

Bicontinuum-modellen kan anvendes til beskrivelse af flere sorptionsmekanismer⁴². Der er principielt tale om tre forskellige mekanismer: Fysisk ikke-ligevægt, kemisk ikke-ligevægt og intrasorbent diffusion. Ved fysisk ikke-ligevægt kan f.eks. lagdeling i jorden kombineret med høje flowhastigheder bevirke, at der er dele af porevolumenet hvori diffusionen af både væske og stofmolekyler virker begrænsende på transporten⁴⁴. En sådan fysisk ikke-ligevægt er kendetegnet ved at den også vil virke forsinkende på konservative stoffer (f.eks. chlorid-ioner). Kemisk ikke-ligevægt er kun relevant for stoffer som bindes til jorden ved kemisk binding (f.eks. ionbytning, H-binding m.m.) og dermed ikke relevant for neutrale stoffer, som jo primært bindes ved en fordelingsproces. Intrasorbent diffusion er en indtrængning af stof i aggregaterne af fast organisk stof i jorden. Intrasorbent diffusion er styret af diffusionskoefficienten, som stiger med stigende molekylestørrelse af stoffet⁴⁵. Hvis de sites, der er umiddelbart tilgængelige for sorption antages at være placeret på overfladen af jordpartiklerne, mens de hastighedsbegrænsede sites er placeret inden i jordpartiklerne, vil man forvente en omvendt sammenhæng mellem molekylestørrelse og sorptions hastigheden. Da (neutrale) stoffer med stor molekylestørrelse generelt tilbageholdes mere (har større K_d -værdier) er en sammenhæng som vist på figur 7.10 forventet⁴⁶.

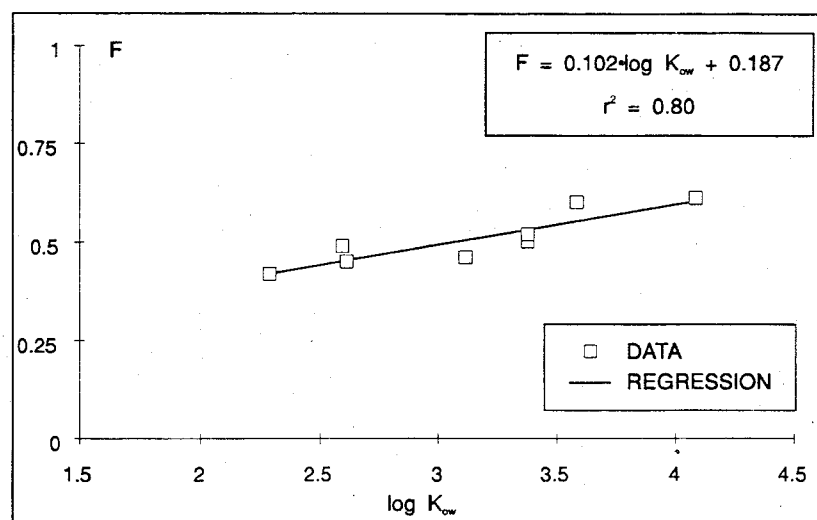
Sammenhængen mellem F , fraktionen af momentan sorption og oktanol-vand-fordelingskoefficienten, K_{ow} , for udførte søjleforsøg med 8 forskellige organiske stoffer, er vist på figur 7.11. Det ses at F stiger for stigende K_{ow} . Jo større molekylestørrelse (og dermed K_{ow}) des færre porer er tilgængelige for inddiffusion.

Af den totale sorberede mængde vil man derfor forvente, at en større fraktion vil være placeret på overfladen af jordpartiklerne når K_{ow} stiger, hvilket passer med den observerede sammenhæng.



Figur 7.10

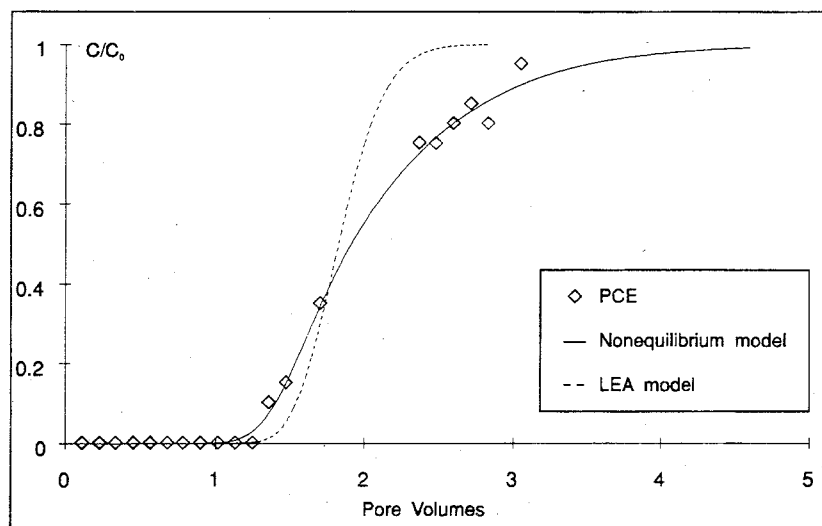
Sammenhængen mellem hastighedskonstanten, k_2 , og fordelingskoefficienten, K_a , for 8 stoffer.⁴⁶



Figur 7.11

Sammenhængen mellem den momentane fraktion af sorptionen F og $\log K_{ow}$ for 8 stoffer⁴⁶.

Ved brug af strømningsmodellen indeholdende den kinetiske sorptionsbeskrivelse opnås en klar forbedret beskrivelse af observerede gennembrudskurver i søjleforsøg end ved brug strømningsmodel med lineære sorption⁴⁵, som vist på figur 7.12.



Figur 7.12

Gennembrudskurve for tetrachlorethylen i et sandet akvifermateriale. Både ligevægts- og ikke-ligevægtsmodellen er vist⁴⁶.

Med udgangspunkt i de forskellige sammenhænge beskrevet i box 7.1, figur 7.8 og 7.9 kan de miljømæssige aspekter omkring effekten af sorptionskinetik på stoftransporten i en homogen akvifer vurderes⁴⁴. Tabel 7.2 angiver Damköhler tal for forskellige kombinationer af $\log K_{ow}$, v og L . Det ses at kun tæt på kilden opnås, ved høje porehastigheder og meget hydrofobe stoffer, ω -værdier under 10.

Tabel 7.2

Den relative hastighed ($1/R$) og damköhler tallet, ω , som funktion af $\log K_{ow}$, porehastighed, v , og længdeskala, L (se tekst for yderligere forklaring)⁴⁴.

		$v = 100 \text{ m/y}$		$v = 1000 \text{ m/y}$	
		$L = 10 \text{ m}$	$L = 100 \text{ m}$	$L = 10 \text{ m}$	$L = 100$
$\log K_{ow}$ (-)	$1/R$ (%)	ω (-)	ω (-)	ω (-)	ω (-)
2.0	84	122	1225	12	122
2.5	69	76	760	8	76
3.0	49	54	541	5	54
3.5	30	45	450	4	45
4.0	16	43	426	4	43
4.5	8	43	435	4	43
5.0	3	46	457	5	46
5.5	2	48	478	5	48
6.0	1	48	485	5	48

Effekten af sorptionskinetik under normale danske feltforhold er derfor forsvindende. I feltforsøg udført i akviferen ved Vejen Losseplads er der dog fundet kinetiske konstanter, der indikerer betydelig langsommere sorptionskinetik⁴⁷. Beregning af ω -værdier for de simulerede konstanter viser at man skal udover en skala på 100m for at også de mindst hydrofobe (i beregningerne, benzen) ikke er påvirket af sorptionskinetik. Specielt ved afværgepumpninger og jordventilering kan en lille skala og forhøjede strømningshastigheder gøre at sorptionskinetikken spiller ind på stoffernes opførsel.

7.3.4 Indvirkning fra andre opløste stoffer

Forurenende stoffer nedsiver sjældent alene til undergrunden. Stofferne kan være opblandet i lossepladssperkolat, (som jf. afsnit 2.2.3 indeholder generel organisk stof og en masse salte), i et opløsningsmiddel (f.eks. terpentiner eller methanol) eller i en blanding af flere forskellige organiske kemikalier. Undersøgelser af andre opløste stoffers effekt på sorptionen kan rubriceres i følgende:

- opløst organisk stof i relativ høj koncentration ("facilitated transport")
- vandblandbare opløsningsmidler ("cosolvation")
- andre organiske kemikalier ("konkurrence-effekt")
- andre uorganiske stoffer (herunder "ionstyrkeeffekter")

Opløst organisk stof

Grundvand, speciel lossepladspåvirket grundvand, indeholder generelt organisk stof, som oftest, grundet den komplekse sammensætning karakteriseres som DOC ("dissolved organic carbon") - opløst organisk kulstof. Dette organiske stof kan, ligesom det faste organiske stof, binde hydrofobe kemikalier. Herved holdes kemikalierne i opløsning, hvorved sorptionen reduceres og stoftransporthastigheden forøges. Det opløste organiske kulstof, i det videre kaldet "bærestoffet", kan dog i nogle tilfælde også sorbere til jordpartiklerne. Herved forøges jordens sorptionskapacitet med deraf faldende stoftransporthastighed. I litteraturen er der udviklet en modificeret retardationsfaktor, R^* , som tager ovennævnte forhold i regning⁴⁸:

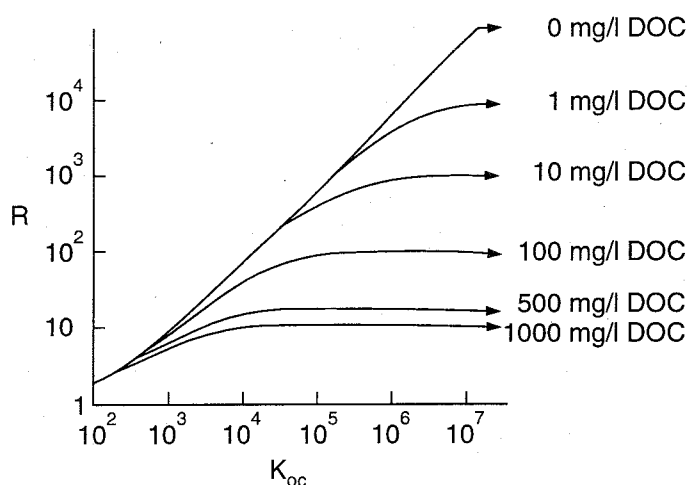
$$R^* = \frac{(1 + K_{d,DOC} DOC + K_d \frac{\rho_b}{\epsilon})}{1 + \frac{K_{d,DOC} DOC}{1 + K_{DOC} \frac{\rho_b}{\epsilon}}} \quad 7.10$$

hvor $K_{d,DOC}$ er fordelingskoefficienten for det givne stof mellem bærestoffet og vand ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), DOC er koncentrationen af bærestof (g cm^{-3}), K_d er, som altid, fordelingskoefficienten for det givne stof mellem jord og vand ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), K_{DOC} er fordelingskoefficienten for bærestoffet mellem jord og vand ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), ρ_b er rumvægt (g cm^{-3}) og ϵ er den effektive porøsitet. For mange naturlige bærestoffer kan man se bort fra sorptionen af bærestof til jorden (dette gælder som regel for DOC i lossepladssperkolat¹⁹), dvs. $K_{DOC} = 0$. Samtidig kan ligning 7.1 indsættes. Herved reduceres ligning 7.10 til:

$$R^* = 1 + \frac{K_{oc} f_{oc} \frac{\rho_b}{\epsilon}}{1 + K_{d,DOC} DOC} \quad 7.11$$

Et eksempel, hvor ligning 7.11 er benyttet er vist på figur 7.13⁴⁹.

Her er benyttet endnu en tilnærmelse, idet det forudsættes at $K_{d,DOC} = K_{oc}$. Figuren viser R som funktion af stoffets K_{oc} ved forskellige koncentrationer af bærestof. Det ses, at der for en given koncentration af bærestof fås en retardationsfaktor, der er uafhængig af stoffets hydrofobicitet, så længe at hydrofobiciteten er stor nok. Forsøg med lossepladsperkolat har vist, at der var en meget begrænset effekt på sorption af relativt høje DOC-koncentrationer⁵⁰. Der fandtes faktisk for et akvifermateriale, at sorption var større, når der var DOC tilstede, hvilket evt. kan forklares ved at DOC-stof-komplekset bindes til jorden, jf. ligning 7.10. Ved måling af fordelingen i lossepladsperkolat af hexachlorbenzen og benz(a)pyren mellem DOC og vand fandtes $K_{d,DOC}$ -værdier på hhv. 4.3 og 4.8, hvilket stemte godt overens med målte fordelingskoefficienter mellem humus og vand⁴⁹. Dette viste, at bindingen til bærestoffet eksisterede, men at effekten formindskedes i forhold til forventeligt i et system indeholdende både vand, DOC og akvifermateriale.



Figur 7.13

Retardationsfaktoren, R som funktion af stoffets K_{oc} ved forskellige koncentrationer af bærestof.⁴⁹

Effekten af DOC på sorptionen er derfor i de fleste forureningssituationer formentlig ret begrænset. Princippet har dog været brugt i afværgesituationer, hvor detergenter tilsættes jord i høje koncentrationer for at remobilisere hydrofobe stoffer sorberet på jorden.

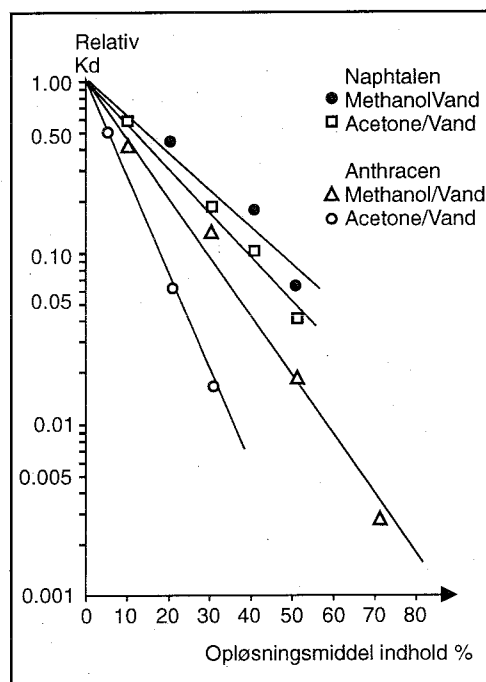
Vandblandbare opløsningsmidler

Methanol og acetone er fuldstændig vandblandbare opløsningsmidler, hvilket betyder at DOC-koncentrationen kan blive meget stor, hvis methanol, acetone eller lignende udgør bærestoffet. Ved flere undersøgelser^{51,52,53} er det vist at der er en log-lineær sammenhæng mellem den relative fordelingskoefficient ($= K_d/K_d^0$, hvor K_d^0 er fordelingskoefficienten mellem jord og vand, når

bærestof-koncentrationen er 0) og det procentuelle indhold af bærestof (vandblandbart opløsningsmiddel) - se figur 7.14. På figuren ses at effekten, som forventet, er størst for det mest hydrofobe stof (anthracen), og at effekten er meget begrænset ved indhold under 5%. Selv et sådant indhold er dog, set i et praktisk lys, relativt stort, og vil kun forekomme indenfor de første par meter fra forureningskilden (lækkende kemikalieltrømler eller lignende). Princippet kunne dog benyttes ved oprensning af jord indeholdende meget hydrofobe stoffer.

Andre organiske kemikalier

For miljørelevante koncentrationer af organiske kemikalier har flere undersøgelser vist, at sorptionen er større når stoffet optræder alene i forhold til at stoffet optræder i en blanding af f.eks. 3-4 stoffer⁵⁴. Forskellen er dog meget beskeden (10-30%) og kan for langt de fleste situationer negligeres.



Figur 7.14

Sammenhæng mellem den relative fordelingskoefficient og fraktionen af opløsningsmiddel for naphthalen og anthracen^{51,52}.

Uorganiske stoffer

Som omtalt i afsnit 7.2.5 og 7.2.6 kan tilstedeværelse af forskellige uorganiske stoffer influere på sorptionen af organiske baser og syrer (påvirkning af pH, kationsammensætning, ionstyrke, m.m.). Undersøgelser har vist at ionstyrkeeffekter har ringe effekt på sorptionen af neutrale stoffer på akvifer-materialer⁵⁵.

7.3.5 Betydning af homogen jord - variationer i f_{oc}

I beregningen af sorptionen indgår flere jordparametre, hvor fraktionen af fast organisk kulstof, f_{oc} , rumvægten ρ_b og den effektive porøsitet ϵ er de vigtigste (benyttes direkte i beregningen af retardationsfaktoren, R). Variationen i ρ_b og ϵ er normalt meget begrænset, især i forhold til variationen i f_{oc} .

(fra 10 % i organiske jorde ned til under 0,01 % i akvifermaterialer, dvs. en faktor 10^3). Årsagen til den rumlige variation i f_{oc} indenfor et geografisk begrænset område, skal findes i det geologiske dannelsesmønster. I glaciære aflejringer kan der forventes ret store rumlige variationer i f_{oc} . I alluviale aflejringer er variationen nok generelt mindre, men dog signifikant. I den sekundære (kvartære) akvifer umiddelbart nedstrøms Vejen Losseplads varierede f_{oc} målt i 24 prøver indenfor 0,019 - 0,084 % med et gennemsnit på 0,04 %⁵⁶. Prøverne var taget indenfor det samme geologiske lag. Sådanne tilfældige variationer i f_{oc} indenfor et geologisk lag, samt mere systematiske forskelle i f_{oc} mellem nærliggende geologiske lag giver anledning til "kemisk" dispersion, idet stoffronter vil udviskes på grund af lokale forskelle i stoftransporthastigheder alene forårsaget af forskelle i f_{oc} . Fænomenet er helt parallelt til "almindelig" dispersion, der skyldes tilfældige og systematiske variationer i vandtransporthastigheder forårsaget af forskelle i hydraulisk ledningsevne (se afsnit 7.6).

Udover at variationer i f_{oc} indenfor en akvifer eller en umættet zone giver anledning til en forøget dispersion, betyder det også at et karakteristisk f_{oc} -indhold meget dårligt beskrives ved alene analyse af én jordprøve (se afsnit 7.4.5).

7.4 Bestemmelse af fordelingskoefficienter, K_d

I dette afsnit vil der primært blive givet metoder til estimation af fordelingskoefficienter. Indledningsvis beskrives metoder til måling af fordelingskoefficienter. Dernæst præsenteres tre forskellige metoder til estimation af K_{oc} -værdier. Slutteligt beskrives hvorledes f_{oc} -værdien bedst fastsættes.

7.4.1 Måling af K_d

Der findes flere metoder til måling af K_d . De vigtigste metoder er:

- direkte måling
- batchforsøg
- søjleforsøg
- injektionsforsøg i felten

Ved *direkte måling* optages intakte forurenede jordprøver indeholdende det oprindelige porevand. Herefter adskilles jord og porevand og fordelingen mellem jorden og porevandet for de tilstedeværende stoffer bestemmes ved koncentrationsmåling på både jord og porevand. Denne noget omstændige metode er anvendt, med rimeligt held, til vurdering af sorptionens betydning ved Vejen Losseplads⁵⁵.

Batchforsøg, hvor jord og vand i kendt forhold rystes til ligevægt er indtrådt, er den simpleste metode, men er ofte ret upræcis især for relativt mobile stoffer. I *søjleforsøg* kan man til gengæld bestemme K_d meget præcist, hvis man altså har tiden og pengene. Den bedste metode, og desuden langt den dyreste metode er at bestemme en gennemsnitlig gyldig K_d direkte i felten ved *injektionsforsøg*. På denne måde er man også ude over at skulle prøvetage repræsentative jordprøver til laboratorieeksperimenterne (se også afsnit 7.4.5). Beskrivelser af hvorledes de nævnte metoder i praksis benyttes, samt tolkes er beskrevet flere steder i litteraturen^{19,43,57,58}. Målinger af forde-

lingskoefficienter, hvor der benyttes jordprøver for den givne lokalitet, er uden tvivl den mest præcise måde at vurdere sorptionens betydning på, men er som ofte udenfor almindelige forureningsundersøgelers tidsplaner og økonomiske ramme. Man må derfor som regel ty til estimationsmetoderne - se de følgende afsnit.

7.4.2 Estimation af K_{oc} udfra oktanol-vand-fordelingskoefficienten, K_{ow}
 K_{oc} er forsøgt estimeret ud fra mange forskellige tabellerede stofkonstanter. En af de mest benyttede stofkonstanter er oktanol-vandfordelingskoefficienten, hvor følgende ligning oftest er benyttet:

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad 7.12$$

K_{ow} -værdier er målt og samlet i databaser for en meget lang række stoffer (se bl.a. i stofkapitlerne 10-16). I et stort antal undersøgelser har formel 7.12 været benyttet til at "fitte" observerede K_{oc} -værdier. De opnåede regressionsformler er gengivet i tabel 7.3, hvor de bagved liggende forhold for regressionsformlen er beskrevet (korrelationskoefficienten, antal stoffer, antal jorde/sedimenter osv.). I tabel 7.4 er K_{oc} -værdier for 8 udvalgte stoffer beregnet ved hjælp af de 17 regressionsligninger fra tabel 7.3. Tabel 7.3 viser, at langt de fleste formler er baseret på forsøg med sø- eller flodsedimenter - det er faktisk kun formel 15 og 16 der alene baserer sig på K_{oc} -værdier bestemt på jorde. I afsnit 7.2.2 nævntes, at K_{oc} -værdier for sedimenter oftest var større end for jorde. Dette afspejles tydeligt i tabel 7.4, hvor formlerne 1-11, der primært baserer sig på sedimentdata, for $\log K_{ow} < 4$ giver højere værdier end formlerne 15-16.

Tabel 7.3 viser også, at de formler der helt eller delvist er baseret på forskellige pesticider generelt har en dårligere korrelationskoefficient. Dette skyldes formentlig at de benyttede pesticider har indeholdt reaktive grupper, så den observerede sorption ikke alene skyldtes almindelig hydrofob fordeling. Den bedste formel må udfra ovenstående bemærkninger være formel 16, der alene er baseret på jorde og på en blanding af neutrale organiske stoffer.

For estimation af sorptionen til jorde benyttes derfor Abduls formel:

$$\log K_{oc} = 1,04 \cdot \log K_{ow} - 0,84 \quad 7.13$$

Den bør ikke benyttes for stoffer med $\log K_{ow} > 5$ og for jorde med $f_{oc} < 0,1\%$ (jf. afsnit 7.2.2). En mere generel formel kunne genereres ved samling af K_{oc} -data fra litteraturen for jorde og almindelige neutrale stoffer. Under alle omstændigheder ses altid variationer i målte K_{oc} -værdier⁵⁹, så en estimation med ovenstående formel vil normalt kun ramme den sande værdi indenfor en faktor 3-5. Udfra formel 7.1 og 7.13 fås en formel til direkte beregning af K_d :

$$\log K_d = 1,04 \cdot \log K_{ow} + \log f_{oc} - 0,84 \quad 7.14$$

Tabel 7.3 Regressionsformler til bestemmelse af fordelingskoefficienten, K_{oc} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ud fra kendskab til oktanol-vand-fordelingskoefficienten, K_{ow} .

Lignings-nummer	Regressionsformel	Kor. koef.	Antal stof-fer	Antal stof-n	r^2	a	b	$\log K_{ow}$ -område	f_{oc} -område (%)	Antal jorde/sedimenter	Type af stoffer ^{c)}	Reference
1	0.544	1.377		45	0.75			-3.0-6.6	i.o.	i.o.	især pesticider	Kenega & Goring ⁶⁰
2	1.029	-0.18		13	0.91			0.4-6.3	i.o.	i.o.	pesticider	Rao & Davidson ⁶¹
3	0.72	$0.68^a)$		7	0.77			-0.4-5.4	0.11-7.9	13/4 ^{b)}	pesticider	Gerstl & Mangelgrin ⁶²
4	0.909	0.088		34	0.93			1.5-6.5	0.11-2.4	mest sedim.	især pesticider	Hasset et al. ⁶³
5	0.98	-0.26		150	0.92			2.0-6.8	i.o.	mest sedim.	arom. hydr., pesticider, CB, mfl.	Shimizu et al. ³³
6	0.937	-0.006		19	0.95			2.1-6.3	2.8-3.3	0/3	aromater, PAH'er, pesticider	Brown & Flagg ⁶⁴
7	1.00	-0.21		10	1.00			2.1-6.3	2.8-3.3	0/3	aromater, PAH (to med Cl)	Karickhoff et al. ²²
8	1.00	-0.317		13	0.98			1.6-6.5	0.11-2.4	3/11	som 7 + 2 heterocykl. arom.	Means et al. ⁶
9	0.989	-0.346		5	0.997			2.1-5.2	0.11-2.4	3/14	PAH'er + B	Karickhoff ²³
10	0.58	1.14		10	0.99			1.3-5.5	0.65-0.85	4 slamprøver	Chlor.opl., CB, pesticider	Dobbs et al. ⁶⁵
11	0.72	0.49		13	0.95			2.6-4.7	0.15-1.9	3/3	Chlor. arom., alkylbenzener,	Schwarzenbach & Westall ⁷
12	0.82	0.02		9	0.98			3.2-5.2	0.8-9.4	1/2	Chlorederede phenoler	Schellemborg et al. ²⁹
13	0.75	0.62		5	i.o.			2.5-5.15	0.9-30	9/0	Chlorederede phenoler	Lagas ⁶⁶
14	0.52	0.64		30	0.84			0.8-3.8	0.6-2.4	4/0	pesticider	Briggs ⁶⁷
15	0.904	-0.54		12	0.99			2.1-5.6	1.9	1/0	B, CB, PCB	Chiou et al. ⁶⁸
16	1.04	-0.84		6	0.98			2.1-4.9	0.4-2.0	5/0	TCE, TeCE, BTX, Pyren	Abdul et al. ⁶⁹
17	1.04	-0.88		33	0.95			2.1-6.4	i.o.	ca. 8/6	PAH, BTX, TCE, TeCE, CB, Abdul et al. ⁶⁸	

a) $K_{oc} = 1,724K_{om}$ benyttet b) Topjorde med høje lerindhold c) B = benzen, CB = chlorbenzener, PCB = polychlorederede biphenyler, TCE = trichlorethylen, TeCE = tetrachlorethylen, BTX = benzen, toluen og xylener.

Tabel 7.4 Estimerede log K_{ow} -værdier for udvalgte stoffer vha. de i tabel 7.3 præsenterede formler.

Stof→ Log K_{ow} → Formell	DCA	B	TCE	Eth.B.	TeCE	Napht.	2,2-DCBP	Pyren
	1,79	2,13	2,29	3,14	3,4	3,27	4,8	5,32
1	2,35	2,54	2,62	3,09	3,23	3,16	3,99	4,27
2	1,66	2,01	2,18	3,05	3,32	3,18	4,76	5,29
3	1,73	1,97	2,09	2,70	2,89	2,79	3,90	4,27
4	1,72	2,02	2,17	2,94	3,18	3,06	4,45	4,92
5	1,49	1,83	1,98	2,82	3,07	2,94	4,44	4,95
6	1,67	1,99	2,14	2,94	3,18	3,06	4,49	4,98
7	1,58	1,92	2,08	2,93	3,19	3,06	4,59	5,11
8	1,47	1,81	1,97	2,82	3,08	2,95	4,48	5,00
9	1,42	1,76	1,92	2,76	3,02	2,89	4,40	4,92
10	2,18	2,38	2,47	2,96	3,11	3,04	3,92	4,23
11	1,78	2,02	2,14	2,75	2,94	2,84	3,95	4,32
12	1,45	1,73	1,86	2,55	2,77	2,66	3,92	4,34
13	1,96	2,22	2,34	2,98	3,17	3,07	4,22	4,61
14	1,57	1,75	1,83	2,27	2,41	2,34	3,14	3,41
15	1,08	1,39	1,53	2,30	2,53	2,42	3,80	4,27
16	1,02	1,38	1,54	2,43	2,70	2,56	4,15	4,69
17	0,98	1,34	1,50	2,39	2,66	2,52	4,11	4,65

For polære pesticider og beslægtede stoffer kan Hassets formel (formel 4 i tabel 7.3) benyttes. Den giver generelt højere K_{oc} -værdier, hvilket er observeret for polære stoffer sammenlignet med ikke-polære stoffer⁷⁰. Log K_{ow} -værdier er tabel-lagt for specifikke stofgrupper i kapitlerne 10-16. Yderligere log K_{ow} -værdier er tabellagt i litteraturen^{4,71}. Log K_{ow} kan også estimeres⁷², men usikkerheden på den estimerede K_{oc} bliver så stor, at det må tilrådes at benytte metoderne beskrevet i afsnit 7.4.4 i stedet.

Estimation for akvifermaterialer og andre jorde med f_{oc} mindre end 0,1 %

Som allerede vist på figur 7.4 observeres der store variationer i K_{oc} -værdier når f_{oc} bliver mindre end 0,1 %. Resultaterne på figuren indikerer, at K_{oc} stiger med faldende f_{oc} -værdi, eller med andre ord at K_d er uafhængig af f_{oc} i det lave område. Flere foreslår derfor at K_d skønnes ved hjælp af en regressionsformel som er uafhængig af f_{oc} ^{36,43}. Larsen⁴⁴ foreslår for $f_{oc} < 0,05\%$ at benytte Schwarzenbach & Westall's formel (formel 11 i tabel 7.3) med fastholdt $f_{oc} = 0,0005$. Piwoni & Banerjee³⁶ finder følgende sammenhæng for $f_{oc} < 0,1\%$ og $\log K_{ow} < 3,7$:

$$\log K_d = 1,01 \cdot \log K_{ow} - 3,46 \quad 7.15$$

K_d -værdier beregnet vha. denne formel og metoden nævnt i Larsen⁴⁴ afviger max. 50% fra hinanden i området $\log K_{ow} = 2-3$. Da usikkerheden på den estimerede K_d -værdi i forevejen er stor, foreslås det at benytte ovenstående formel. Hvis mere præcise bestemmelser af K_d ønskes må den måles på prøver af akvifermaterialer fra den givne lokalitet (se afsnit 7.4.1).

Estimation for organiske syrer

Som beskrevet i afsnit 7.2.5 er der udviklet en formel, der beskriver sorptionens sammenhæng med bl.a. pH. Det er langt overvejende chlorphenolerne, der har været genstand for undersøgelser, og der har både været benyttet sediment og jorde. Det bedste bud på en estimationsmetode er, at benytte

ligning 7.7, hvor $K_{oc,n}$ estimeres ved hjælp af Schellenbergs formel (ligning 12 i tabel 7.3) og at sætte $K_{oc,i} = K_{oc,n}/40$, jf. bemærkningerne i afsnit 7.2.5). Herved fås:

$$K_d = f_{oc} \cdot (1,05 \cdot K_{ow}^{0,82} \cdot \phi_n + 0,026 \cdot K_{ow}^{0,82} \cdot (1 - \phi_n)) \quad 7.16$$

hvor ϕ_n beregnes af ligning 7.6. Formlen er bedst for chlorphenoler, for $f_{oc} > 0,001$ og for $pH - pK_a < 1,5$. For pH mere end 1,5 pH-enhed over pK_a udgør ligning 7.16 kun et groft skøn på sorptionens størrelse. I en ny undersøgelse er der på basis af en lang række K_{oc} -værdier for både jorde og sedimenter hentet fra litteraturen, lavet en regressionsformel, der kan benyttes for alle typer stoffer, og som ligeledes indregner størrelsen ϕ_n ⁷³. En sammenligning med Schellenbergs resultater²⁹ for chlorphenoler viser dog at den nye regressionssammenhæng kraftigt overestimerer sorptionen af chlorphenoler. pK_a -værdier er angivet for relevante stoffer i kapitlerne 10-16. Yderligere værdier kan findes i litteraturen eller om nødvendigt estimeres⁷².

Estimation for organiske baser

Som beskrevet i afsnit 7.2.6 er sorptionen af organiske baser kompliceret især hvis en væsentlig del af stoffet er protoneret og dermed positivt ladet. For $pH - pK_a > 2$ dominerer den almindelige fordeling, så i dette tilfælde kan K_{oc} skønnes vha. ligning 7.13. Er man uden for det nævnte pH-område, kan sorptionen ikke umiddelbart estimeres. Er præcise skøn nødvendige i et givent tilfælde, må K_d bestemmes ved måling på relevante jordprøver.

7.4.3 Estimation af K_{oc} udfra vandopløseligheden, S

Langt de fleste undersøgelser, som har forsøgt at korrelere K_{oc} til K_{ow} , har sideløbende også korreleret de observerede K_{oc} -værdier med stoffernes vandopløselighed, S. Tal for opløseligheden har enten været benyttet i $mg L^{-1}$, mol^{-1} eller molfraktion^{4,58}. Generelt er der opnået dårligere korrelationskoefficienter for K_{oc} -S-sammenhængene sammenlignet med den tilsvarende K_{oc} - K_{ow} -sammenhæng. Estimationer udfra opløseligheden, S, bør derfor *kun* benyttes hvis man ikke har data for stoffets K_{ow} -værdi. Iøvrigt gælder de samme forbehold for de forskellige sammenhænge som de tilsvarende K_{ow} -sammenhænge (se tabel 7.3 og tilhørende diskussion). For ikke-polære stoffer foretrækkes derfor følgende ligning udviklet af Abdul⁶⁸:

$$\log K_{oc} = -0,74 \log S + 4,0 \quad (r^2 = 0,99) \quad 7.17$$

hvor S er stoffets vandopløselighed i $mg L^{-1}$. For pesticider og andre polære stoffer kan Hassets formel benyttes⁶²:

$$\log K_{oc} = -0,62 \log S + 3,95 \quad (r^2 = 0,86) \quad 7.18$$

De ovennævnte formler er mere usikre end K_{ow} -sammenhængene, og vil give K_{oc} -værdier indenfor en usikkerhedsmargin på ca. en faktor 10-15.

7.4.4 Estimation af K_{oc} udfra den molekulære konnektivitet

Indenfor det seneste årti har flere benyttet en beregnet strukturel stofparameter, den molekulære konnektivitet, til estimation af organisk stof-vand-

fordelingskoefficienten, $K_{oc}^{74,75,76,77,78}$. Disse undersøgelser tyder på, at denne estimationsmetode i mange tilfælde giver lige så gode og endda bedre resultater end de traditionelle K_{ow} -metoder.

Molekylær "konnektivitet" er en størrelse, der kan beregnes ud fra stoffets konfigurationsformel. Oftest benyttes den såkaldte første ordens molekylære konnektivitet. Denne beregnes ud fra den del af molekylet, der ikke udgøres af brintatomer. Hvert ikke-brint-atom beskrives ved dets δ -værdi, som er lig

Box 7.2

Molekylær konnektivitet - et beregningseksempel.

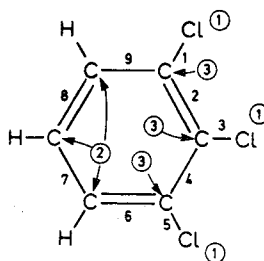
Her gives et eksempel på hvorledes en første ordens molekylær konnektivitet udregnes. Der benyttes formelen:

$$^1\chi = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0,5}$$

(se i øvrigt teksten)

Størrelsen udregnes for stoffet 1,2,3-trichlorbenzen.

På nedenstående konfigurationsformel er de forskellige bindinger nummereret. Tallene i cirklerne angiver δ -værdier, dvs. hvor mange ikke-brintatomer de enkelte atomer er bundet til.



Binding	i	j	$(\delta_i \delta_j)^{-0,5}$
1	3	3	0,58
2	3	3	0,33
3	1	3	0,58
4	3	3	0,33
5	1	3	0,58
6	3	2	0,40
7	2	2	0,50
8	2	2	0,50
9	2	3	0,40

$^1\chi =$

$$\sum (\delta_i \delta_j)^{-0,5} = 4,20$$

med det antal ikke-brint-atomer i molekylet, som det pågældende atom er bundet til (uafhængig af bindingens valens). Den første ordens molekulære konnektivitet, $^1\chi$, beregnes derefter ud fra δ -værdierne med formlen:

$$^1\chi = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0.5} \quad 7.19$$

hvor i og j henfører til par af forbundne ikke-brint-atomer og hvor der summeres over alle bindinger mellem ikke-brint-atomer. I box 7.2 er der til illustration af metoden gennemregnet $^1\chi$ for 1,2,3-trichlorbenzen.

Ud fra korrelation med 64 ikke-polære stoffer opnås følgende formel⁶⁵:

$$\log K_{oc} = 0,53 \cdot ^1\chi + 0,62 \quad 7.20$$

Fordelen ved denne metode er, at K_{oc} bestemmes direkte ud fra en beregnet størrelse. Der estimeres således ikke via en anden målt størrelse som K_{ow} . Herved introduceres der ikke en målefejl på K_{ow} , som i nogle tilfælde kan være betydelig. Man er desuden ude over at skulle vurdere, hvilken af de utallige regressionsformler mellem K_{oc} og K_{ow} (se tabel 7.3), som bør benyttes for et givent stof og en given jord. Dog skal det bemærkes, at metoden ikke skelner mellem beslægtede stoffer. Således fås det samme tal for f.eks. brombenzen og chlorbenzen. Metoden har således allerede fra starten en "indbygget" fejl, som dog kan være lille i forhold til andre mulige usikkerheder i estimationen.

Ovenstående metode har været forsøgt anvendt til estimation for polære stoffer ved at introducere empiriske korrektionsfaktorer^{62,64}, men en brugbar model synes først at være opnået for nylig, hvor der blev benyttet multi-komponent lineær interpolation til at opnå korrektionsfaktorer for hver mulig polær gruppe, som stoffer kan indeholde⁶⁵. Den opnåede model blev benyttet til estimation for uafhængige K_{oc} -værdier, og man opnåede estimationer af K_{oc} , der for praktisk talt alle stoffer lå indenfor en faktor 10. Den opnåede model er indbygget i et brugervenligt PC-program, PCKOC⁷⁹ (programmet er afprøvet af undertegnede). Som input skal enten gives stoffets CAS-nummer (Chemical Abstract Service Registry number)⁸⁰, eller stoffets "SMILES"-formel. SMILES står for "Simplified Molecular Identification and Line Entry System", som er et relativt simpelt notationssystem, der omsætter stoffets konfigurationsformel til en streng af almindelig typografiske tegn⁸¹.

7.4.5 Bestemmelse af fast organisk kulstof indhold, f_{oc}

Ved estimation af fordelingskoefficienten, K_d , indgår fraktionen af fast organisk kulstofindhold, f_{oc} , som en yderst vigtig parameter. Som beskrevet i afsnit 7.3.5 kan f_{oc} variere naturligt selv indenfor et "homogent" akvifer. Det at bestemme et gennemsnitligt indhold af f_{oc} i en relativt "homogen" akvifer kan parallelliseres til, i en kontrolsituation, at fastlægge forureningsniveauet for et givent stof i en bunke forurennet jord. Overvejelser i sådanne situationer er beskrevet i litteraturen⁸². Da man sjældent er interesseret i at analysere et stort antal jordprøver for f_{oc} , kan man med fordel fremstille et antal blandede prøver, hvor der kun blandes delprøver indenfor den samme geologiske struktur. Herved bestemmes forhåbentlig repræsentative f_{oc} -værdier for den pågældende lokalitet.

Bestemmelse af f_{oc} i prøver af jord eller akvifermateriale kan bestemmes ret præcist ned til meget lave indhold. Har jorden et stort indhold af uorganisk kulstof (f.eks. i form af kalk) kan forbehandlingen af prøven være relativ omstændig.

7.5 Sammenfatning

Sorptionsprocessen betyder, at stoffer bevæger sig med en mindre hastighed end deres transportmedie (porevand eller poregas). Det er langt overvejende jordens indhold af fast organisk kulstof, samt stoffets hydrofobicitet, der styrer sorptionen. Sorptionen beskrives tilstrækkelig præcist ved brug af den lineære isotherm-sammenhæng, hvor den centrale parameter er fordelingskoefficienten mellem jord og vand, K_d . Sorptionen kan bedst estimeres enten ved brug af de såkaldte K_d/K_{ow} -regressionsformler (se afsnit 7.4.2) eller ved molekylær konnektiviteter (afsnit 7.4.4). Usikkerheden i estimationen på K_{oc} er relativ stor - en faktor 3-5 i det bedste tilfælde (ikke-polære stoffer af moderat hydrofobicitet, jorde med organiske indhold over 0,1 %) stigende til en faktor 10-15 i mere usikre tilfælde (for akvifermaterialer med organisk indhold mindre end 0,1 %, og for syrer og baser under pH-forhold, hvor en stor del af syre/basen er ioniseret).

Det springende punkt i at opnå bedre estimationer af K_{oc} , synes at ligge i en beskrivelse af parametre ved jordens organiske indhold, som sammen med jordens organiske kulstofindhold, f_{oc} , er afgørende for fordelingskoefficientens størrelse, og dermed kan benyttes i en estimation. I nogle tilfælde synes indholdet af andre grundstoffer i det organiske stof (bl.a. kvælstof og ilt) at have stor betydning for K_{oc} .

Et andet problem i "sorptionsforståelsen" er de mange observerede tilfælde af "hysteres" i sorptionsprocessen, dvs. at sorptionen og desorptionen ikke følger den samme isotherm (afsnit 7.3.2). Årsagerne til dette er ikke fundet på nuværende tidspunkt. Det kan dog have afgørende betydning for, hvor hurtigt stoffer frigøres fra jorden f.eks. i en oprensningssituation.

Sorptionsprocessen kan også påvirkes af andre ting, såsom ikke-ligevægt i sorptionsprocessen (afsnit 7.3.3), lave vandindhold under umættede forhold (afsnit 7.2.3) og tilstedeværelse af andet opløst organisk stof (afsnit 7.3.4). Disse tre forhold synes dog kun under specielle feltbetingelser at have afgørende betydning for sorptionsprocessen. Derimod kan stedslige variationer i jordlagenes K_d -værdier (primært forårsaget af tilsvarende variationer i det faste organiske kulstofindhold) have stor betydning for den overordnede transport og dispersion af stoffet i undergrunden.

7.6 Litteratur

1. McCarty, P.L.; M. Reinhard; B.E. Rittmann. (1981): Trace organics in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 15, 40-51.
2. Hoff, J.T.; R. Gillham; D. Mackay; W.Y. Shiu. (1993): Sorption of organic vapors at the air-water interface in a sandy aquifer material. *Environmental Science & Technology*, 27, 2789-2794.
3. Farrel, J.; M. Reinhard. (1994): Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. *Environmental Science & Technology*, 28, 53-62.

4. Kjeldsen, P.; T. Larsen. (1988): Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand. Lossepladsprojektet, Rapport P5-1, Miljøstyrelsen, Lossepladsprojektet. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
5. Chiou, C.T.; J. Lee; S.A. Boyd.(1990): The surface area of soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 24, 1164-1166.
6. Means, J.C.; S.G. Wood; J.J. Hassett; W.L. Banwart. (1980): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 14, 1524-1528.
7. Schwarzenbach, R.P.; J. Westall. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science & Technology*, 15, 1360-1367.
8. Rutherford, D.W.; C.T. Chiou; D.E. Kile. (1992): Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 26, 336-340.
9. Gerstl, Z.; L. Kliger(1990): Fractionation of the organic matter in soils and sediments and their contribution to the sorption of pesticides. *J. Environ. Sci. Health*, 25, 729-741.
10. Banerjee, P.; M.D. Piwoni; K. Ebeid.(1985): Sorption of organic contaminants to a low carbon subsurface core. *Chemosphere*, 14, 1057-1067.
11. Gauthier, T.D.; W.R. Seitz; C.L. Grant. (1987): Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene KOC values. *Environmental Science & Technology*, 21, 243-248.
12. Garbarini, D.R.; L.W. Lion. (1986): Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 20, 1263-1269.
13. Larsen, T.; P. Kjeldsen; T.H. Christensen. (1992): Correlation of benzene, 1,1,1-trichloroethane, and naphthalene distribution coefficients to the characteristics of aquifer materials with low organic carbon content. *Chemosphere*, 24, 979-991.
14. Mackay, D.M.; W.P. Ball; M.G. Durant. (1986): Variability of aquifer sorption in a field experiment on groundwater transport of organic solutes: methods and preliminary results. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 119-132.
15. Rutherford, D.W.; C.T. Chiou. (1992): Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 26, 965-970.
16. Haderlein, S.B.; R.P. Schwarzenbach. (1993): Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environmental Science & Technology*, 27, 316-326.
17. Barber II, L.B.; E.M. Thurman; D.D. Runnels.(1992): Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: Effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9, 35-54.
18. Murphy, E.M.; J.M. Zachara; S.C. Smith; J.L. Phillips.(1992): The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *The Science of the Total Environment*, 117/118, 413-423.
19. Kjeldsen, P. (1986): Attenuation of landfill leachate in soil and aquifer material. Ph.D. Thesis. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark. Lyngby.
20. Kango, R.A.; J.G. Quinn. (1989): Adsorption studies of xylenes and ethylbenzene on soil and humic acid by a purge and trap gas chromatographic method. *Chemosphere*, 8/9, 1269-1276.
21. McCarty P.L.; M. Reinhard; B.E. Rittmann. (1981): Trace organics in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 15, 40-51.
22. Karickhoff, S.W.; D.S. Brown; T.A. Scott. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13, 241-248.
23. Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soil. *Chemosphere*, 10, 833-846.
24. Ong, S.K.; L.W. Lion. (1991): Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. *Journal of Environmental Quality*, 20, 180-188.
25. Valsaraj, K.T.; L.J. Thibodeaux. (1992): Equilibrium adsorption of chemical vapors onto surface soils: Model predictions and experimental data. In: Schnoor, J.L.(ed.): Fate of pesticides and chemicals in the environment. John Wiley & Sons, London.
26. Chiou, C.T.; T.D.Shoup.(1985): Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environmental Science & Technology*, 19, 1196-1200.
27. Pennel, K.D.; R.D. Rhue.; P.S.C. Rao; C.T. Johnston. (1992): Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals. *Environmental Science & Technology*, 26, 756-763.
28. Thibaud, C.; C. Erkey; A. Akgerman. (1993): Investigation of the effect of moisture on the sorption and desorption of chlorobenzene and toluene from soil. *Environmental Science & Technology*, 27, 2373-2380.
29. Schellenberg, K.; C. Leuenberger; R.P. Schwarzenbach. (1984): Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environmental Science & Technology*, 18, 652-657.
30. Lee, L.S.; P.S.C. Rao; P. Nkedi-Kizza; J.J. Delfino. (1990): Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water. *Environmental Science & Technology*, 24, 654-661.
31. Jafvert, C.T.(1990): Sorption of organic acid compounds to sediments: Initial model development. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1259-1268.

32. Westall, J.C.; C. Leuenberger; R.P. Schwarzenbach. (1985): Influence of pH and ionic strength on the aqueous-nonaqueous distribution of chlorinated phenols. *Environmental Science & Technology*, 19, 193-198.
33. Shimizu, Y.; S. Yamazaki; Y. Terashima. (1992): Sorption of anionic pentachlorophenol (PCP) in aquatic environments: The effect of pH. *Water Science & Technology*, 25, 41-48.
34. Lee, L.S.; P.S.C. Rao; M.L. Brusseau. (1991): Nonequilibrium sorption and transport of neutral and ionized chlorophenols. *Environmental Science & Technology*, 25, 722-729.
35. Karickhoff, S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering, ASCE*, 110, 707-735.
36. Piwonit, M.D.; P. Banerjee. (1989): Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 163-179.
37. Kan, A.T.; G. Fu; M.B. Tomson. (1994): Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science & Technology*, 28, 859-867.
38. Steinberg, S.M.; J.J. Pignatello; B.L. Sawney. (1987): Persistence of 1,2-dichloromethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores. *Environmental Science & Technology*, 21, 1201-1208.
39. Pignatello, J.J. (1990): Slowly reversible sorption of alifatic halocarbons in soils II. Mechanistic aspects. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 9, 1117-1126.
40. Pavlostathis, S.G.; K. Jaglal. (1991): Desorption behavior of trichloroethylene in contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 25, 274-279.
41. Larsen, T.; T.H. Christensen; M. Brusseau. (1992): Predicting nonequilibrium transport of naphthalene through aquifer materials using batch determined sorption parameters. *Chemosphere*, 24, 141-153.
42. van Genuchten, M.T.; P.J. Wieranga. (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media: analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40, 473-479.
43. Brusseau, M.L.; P.S.C. Rao. (1989): Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19, 33-99.
44. Larsen, T. (1991): Sorption af nonpolære organiske stoffer til akvifermaterialer. Ph.D. Thesis. Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH.
45. Wu, S.; P.M. Gschwend. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science & Technology*, 20, 717-725.
46. Brusseau, M.L.; T. Larsen; T.H. Christensen. (1991): Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. *Water Resources Research*, 27, 1137-1145.
47. Bjerg, P.L.; P.N. Nielsen; T.H. Christensen; A. Brun. (1994): Modelling the fate of organics in *in situ* microcosm experiments. I: Dracos, Th.; F. Stauffer.: Transport and reactive processes in aquifers, Balkema, Rotterdam.
48. Magee, B.R.; L.W. Lion; A.T. Lemley. (1991): Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media. *Environmental Science & Technology*, 25, 323-331.
49. Kan, A.T.; M.B. Tomson. (1990): Ground water transport of hydrophobic organic compounds in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 253-263.
50. Larsen, T.; T.H. Christensen; F.M. Pfeffer; C.G. Enfield. (1992): Landfill leachate effects on sorption of organic micropollutants onto aquifer materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9, 307-324.
51. Fu, J.-K.; R.G. Luthy. (1986): Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, 112, 346-366.
52. Nkedi-Kizza, P.; P.S.C. Rao; A.G. Hornsby. (1985): Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils. *Environmental Science & Technology*, 19, 975-979.
53. Munz, C.; P.V. Roberts. (1986): Effects of solute concentration and cosolvents on the aqueous activity coefficient of halogenated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 20, 830-836.
54. Abdul, A.S.; T.L. Gibson. (1986): Equilibrium batch experiments with six polycyclic aromatic hydrocarbons and two aquifer materials. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 3, 125-137.
55. Stauffer, T.B.; W.G. MacIntyre. (1986): Sorption of low-polarity organic compounds on oxide minerals and aquifer materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5, 949-955.
56. Enkegaard, S.; H. Nørkjær. (1993): Retarderede stoffers udsivning fra Vejen Losseplads belyst ved sediment- og porevandsprøver. Eksamensprojekt, laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole.
57. Larsen, T.; P. Kjeldsen. (1990): Sorption af organiske stoffer i akviferer: Laboratorieundersøgelser. Lossepladsprojektet, Rapport P5-2, Miljøstyrelsen. Lossepladsprojektet, Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole. Lyngby.
58. Olsen, R.L.; A. Davis. (1990): Predicting the fate and transport of organic compounds in groundwater. Part 1. *Hazardous Materials Control*, 3(3), 38-64.
59. Lindhardt, B. (1994): Afdampning af aromatiske kulbrinter fra tjæreforurenet jord. Ph.D. afhandling, Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.
60. Kenaga, E.E.; C.A.I. Goring. (1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: Eaton, J.G.; P.R. Parrisch; A.C. Hendricks. (Eds.): Aquatic Toxicology. ASTM Special Technical Publication No. STP 707, 78-115.

61. Rao, P.S.C.; J.M. Davidson. (1980): Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In: Overcash, M.R.; J.M. Davidson. (eds.): *Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA., 23-67.
62. Gerstl, Z.; U. Mingelgrin. (1984): Sorption of organic substances by soils and sediments. *J. Environ. Sci. Health*, B19, 297-312.
63. Hassett, J.J.; W.L. Banwart; R.A. Griffin. (1983): Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments: concepts and limitations. In: Francis, C.W.; S.I. Auerbach. (eds.): *Environment and Solid Wastes*. Butterworths, Boston, USA. 161-178.
64. Brown, D.S.; E.W. Flag. (1981): Empirical prediction of organic pollution sorption in natural sediments. *Journal of Environmental Quality*, 10, 382-386.
65. Dobbs, R.A.; L. Wang; R. Govind. (1989): Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: Correlation with fundamental properties. *Environmental Science & Technology*, 23, 1092-1097.
66. Lagas, P. (1988): Sorption of chlorophenols in soil. *Chemosphere*, 17, 205-216.
67. Briggs, G.G. (1981): Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol/water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1050-1059.
68. Chiou, C.T.; P.E. Porter; D.W. Schmedding. (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science & Technology*, 17, 227-231.
69. Abdul, A.S.; T.L. Gibson; D.N. Rai. (1987): Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 4, 211-222.
70. Chiou, C.T.; D.E. Kile. (1994): Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 28, 1139-1144.
71. Hansch, C.; A. Leo. (1979): *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*. J. Wiley & Sons, New York, N.Y., USA.
72. Lyman, W.J.; W.F. Reehl; D.H. Rosenblatt. (1982): *Handbook of chemical estimation methods, environmental behavior of organic compounds*. McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., USA.
73. Bintein, S.; J. Devillers. (1994): QSAR for organic chemical sorption in soils and sediments. *Chemosphere*, 28, 1171-1188.
74. Sabljic, A. (1984): Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants of molecular topology. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 243-246.
75. Sabljic, A. (1987): On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: application of molecular topology model. *Environmental Science & Technology*, 21, 358-366.
76. Gerstl, Z.; C.S. Helling. (1987): Evaluation of molecular connectivity as a predictive method for the adsorption of pesticides by soils. *J. Environ. Sci. Health*, B22, (1), 55-69.
77. Bahnick, D.A.; W.J. Doucette. (1988): Use of molecular connectivity indices to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere*, 17, 1703-1715.
78. Meylan, W.; P.H. Howard; R.S. Boethling. (1992): Molecular topology/fragment contribution method for predicting soil sorption coefficients. *Environmental Science & Technology*, 26, 1560-1567.
79. Meylan, W.; P. Howard. (1993): *User's guide for PCKOC - PC Software to estimate soil sorption coefficients*, Version 1.0. Syracuse Research Corporation, Chemical Hazard Assessment Division, Environmental Chemistry Center, Syracuse, NY 13210.
80. Lide, D.R.(ed.). (1992): *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, USA.
81. Meylan, W. (1993): A brief description of SMILES notation. Syracuse Research Corporation, Chemical Hazard Assessment Division, Environmental Chemistry Center, Syracuse, NY 13210.
82. Kjeldsen, P.; H. Holst; L. Kaalund; Y. Simonsen; N. Vendelboe. (1991): *Jordprøvetagning på forurenede grunde - Strategier, metoder og håndtering*. Lossepladsprojektet, Udredningsrapport U8, Miljøstyrelsen, Lossepladsprojektet. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole. Lyngby.